

**ANTI-STAINING FILM FORMED PRODUCT**

**Patent number:** JP2003170516  
**Publication date:** 2003-06-17  
**Inventor:** YAMAKI TAKEYUKI; TSUJIMOTO HIKARI; TAKAHAMA KOICHI; TANAKA KEISUKE; TAHIROICHI; OBANA SHIGEKI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.; NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** B32B7/02; B01J35/02; C09D1/00; C09D5/16; C09D183/02; C09D183/04; C09D201/00; C  
- **European:**  
**Application number:** JP20010361043 20011127  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2003170516**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an anti-staining film formed product keeping anti-staining properties: the amount of water impinging against the surface of a film is little and capable of keeping high anti-staining properties even if the amount of water impinging against the surface of the film is much.

**SOLUTION:** In the anti-staining film formed product wherein the film is formed on the surface of the film, the angle of the surface of the film to water is 5-30 deg. and the average surface roughness thereof is not more nm.

(C) 2003 AMERICA'S SHI

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Claim(s)]

[Claim 1] The stain-resistant coat formation article which is a coat formation article with which the coat was formed in the base material front face, and is characterized by for the contact angle over the water on the front face of a coat being 5-30 degrees, and average surface roughness being 5nm or less.

[Claim 2] The stain-resistant coat formation article according to claim 1 characterized by the contact angle over the water on the front face of a coat being 8-25 degrees.

[Claim 3] The stain-resistant coat formation article according to claim 1 or 2 characterized by forming a coat and changing with the constituent containing the silicone resin which consists of either at least among the partial hydrolysate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane, and all hydrolyzates, and colloidal silica for coat formation.

[Claim 4] The stain-resistant coat formation article according to claim 3 characterized by containing an organic zirconium and changing in the constituent for coat formation.

[Claim 5] The stain-resistant coat formation article according to claim 3 or 4 characterized by containing an optical semi-conductor and changing in the constituent for coat formation.

[Claim 6] The stain-resistant coat formation article according to claim 3 to 5 characterized by changing considering the combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion into the constituent for coat formation, and the gross mass 1 with the silica as solid content in colloidal silica as less than [ 0.01 or more ] 0.4.

[Claim 7] The stain-resistant coat formation article according to claim 6 characterized by carrying out 0.1-10 mass section content of the organic zirconium to the total-solids 100 mass section in a constituent by ZrO<sub>2</sub> conversion, and changing.

[Claim 8] The stain-resistant coat formation article according to claim 3 to 5 which makes less than [ 0.01 or more ] 0.4 the combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount 1 of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion into the constituent for coat formation, and is characterized by carrying out 0.1-10 mass section content of the organic zirconium to the total-solids 100 mass section in a constituent by ZrO<sub>2</sub> conversion, and changing.

[Claim 9] The stain-resistant coat formation article according to claim 1 to 8 characterized by forming a coat in a glass base material and growing into it.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the stain-resistant coat formation article which has stain-resistant.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the coat which uses the coat and silicone resin using the hydrolyzate and the partial hydrolysate, and the inorganic filler of 4 organic-functions alkoxide as a principal component, and contains a photocatalyst (optical semi-conductor) has a small contact angle over water, and since the antifouling effectiveness is expectable, it is applied to various base materials.

[0003] If an optical semi-conductor receives the exposure of the light (ultraviolet rays) of excitation wavelength (for example, 400nm), active oxygen will occur. Moreover, active oxygen Since it can oxidize and the organic substance can be disassembled, into the ingredient coated on the surface of the base material, an optical semi-conductor the carbon system dirt component (a part for for example, carbon \*\* contained in the exhaust gas of an automobile --) adhering to the front face Antibacterial effectiveness, an antifungal effect, etc. which prevent generating of the bacillus component represented by the deodorization effectiveness which decomposes the offensive odor component represented by the self-cleaning effect which disassembles the tar of tobacco etc., an amine compound, and the aldehyde compound, Escherichia coli, and Staphylococcus aureus are expected.

[0004] When ultraviolet rays are irradiated by the ingredient which coated the optical semi-conductor on the surface of the base material, an optical semi-conductor moreover, in the photocatalyst operation The organic substance with which the moisture adhering to the moisture or this ingredient front face in air is formed into a hydroxylation radical, and this hydroxylation radical crawls water by carrying out decomposition removal of (the thing adhering to this ingredient front face, and the thing contained all over this ingredient front face) There is the improvement effectiveness of the hydrophilic property (water wettability) that the contact angle over the water on this front face of an ingredient falls, and this ingredient front face becomes easy to get wet in water (being easy to get used). From this hydrophilic improvement, the antifog effectiveness that glass and a mirror stop being able to bloom cloudy with waterdrop easily is expected in an indoor member, and the antifouling effectiveness that adhering dirt is washed by storm sewage is expected in an outdoor member. Moreover, the ingredient which coated the base material front face with the optical semi-conductor also has an antistatic function by photocatalyst operation of an optical semi-conductor, and the antifouling effectiveness is expected also by this function.

[0005] With the above-mentioned conventional technique, when the silicon resin mainly consisted of four organic functions, in the coat containing an optical semi-conductor, the coat front face became a hydrophilic property, the contact angle over water was small, and became 5 degrees or less, and, thereby, storm sewage etc. was conventionally considered that the antifouling effectiveness is expectable in the coat front face (for example, the patent No. 2756474 official report, the patent No. 2924902 official report).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, when there is little amount of water which hits a coat front face, the antifouling effectiveness does not show up, and \*\*\*\* appears in a line, and it is dirt conversely in the case -- there was a \*\* case.

[0007] even when there is much amount of water which it succeeds in this invention in view of the above-mentioned point, maintains stain-resistant also when there is little amount of water which hits a coat front face, and hits a coat front face, it aims at offering the antifouling property coat formation article which can maintain stain-resistant [ high ] -- it is.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The stain-resistant coat formation article concerning claim 1 of this invention is characterized by being the coat formation article with which the coat was formed in the base material front face, and for the contact angle over the water on the front face of a coat being 5-30 degrees, and average surface roughness being 5nm or less.

[0009] Moreover, invention of claim 2 is characterized by the contact angle over the water on the front face of a coat being 8-25 degrees in claim 1.

[0010] Moreover, invention of claim 3 is characterized by forming a coat and changing with the constituent containing the silicone resin which consists of either at least among the partial hydrolysate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane, and all hydrolyzates, and colloidal silica for coat formation, in claim 1 or 2.

[0011] Moreover, invention of claim 4 is characterized by containing an organic zirconium and changing in the constituent for coat formation, in claim 3.

[0012] Moreover, invention of claim 5 is characterized by containing an optical semi-conductor and changing in the constituent for coat formation, in claim 3 or 4.

[0013] Moreover, invention of claim 6 is characterized by changing considering the combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion into the constituent for coat formation, and the gross mass 1 with the silica as solid content in colloidal silica as less than [ 0.01 or more ] 0.4 in claim 3 thru/or either of 5.

[0014] Moreover, invention of claim 7 is characterized by being ZrO<sub>2</sub> conversion, carrying out 0.1-10 mass section content of the organic zirconium to the total-solids 100 mass section in a constituent, and changing in claim 6.

[0015] Moreover, in claim 3 thru/or either of 5, invention of claim 8 makes less than [ 0.01 or more ] 0.4 the combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount 1 of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion into the constituent for coat formation, and is characterized by being ZrO<sub>2</sub> conversion, carrying out 0.1-10 mass section content of the organic zirconium to the total-solids 100 mass section in a constituent, and

changing.

[0016] Moreover, invention of claim 9 is characterized by forming a coat in a glass base material and growing into it in claim 1 thru/or either of 8.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0018] This invention is the coat formation article with which the coat was formed in the base material front face. This coat Even if it forms so that the contact angle over the water on the front face of a coat may become 5-30 degrees and average surface roughness may be set to 5nm or less, and it is put to a rainfall in outdoor-exposure conditions Three months or more, the coat formed in the vertical plane of a base material forms so that the range of the above-mentioned contact angle may be maintained preferably for one year or more. If it is some periods which effect does not produce in the effectiveness of the improvement in stain-resistant of this invention at this time, a contact angle may separate from the above-mentioned range, and the contact angle should just be maintained in 80% or more of period of the above-mentioned period.

[0019] For this reason, when it is put to a rainfall after pollutants, such as sand dust in air, adhered to the coat in dryness, when there is much coating weight of the moisture on the front face of a coat, the film of water is formed in a coat front face, a pollutant is flushed, and a coat front face can be hard to be polluted with the coat formation article of this invention. Moreover, although there is a possibility of becoming the appearance by which the pollutant on the front face of a coat localized to the rim of waterdrop, and \*\*\*\*-like dirt adhered to the coat front face after desiccation when waterdrop adhered to a coat front face when there is little coating weight of moisture Even in such a case, when waterdrop does not have past [ breadth ] in a coat front face, and it is making and is made for the rate of drying of waterdrop not to become quick too much Only by the localization of a pollutant which the shape of a lepidic form or \*\*\*\* carried out slightly arising in the coat front face after desiccation, since waterdrop does not spread even if it is the case where can reduce the amount of survival of the pollutant by desiccation of waterdrop, and waterdrop does not flow It ceases to be recognized as clear dirt.

[0020] If the above-mentioned contact angle does not fulfill 5 degrees, when there is little coating weight of the water to a coat here The dirt of the shape of deep \*\*\*\* when waterdrop adheres in an extended state greatly in a coat front face and waterdrop flows, as shown in drawing 2 (b) will be formed. Moreover, the lepidic form dirt of a major diameter when waterdrop does not flow, as shown in drawing 2 (a) is formed. Since the pollutant of the field of the waterdrop which spread greatly localizes this dirt to a rim, the difference of the amount of the pollutant in the part which has not been made into the part which dirt has localized will become large, and will become clear [ contrast ], and it will be recognized as clear dirt.

Moreover, if the above-mentioned contact angle exceeds 30 degrees, it will deposit without flushing the pollutant which the film of water was no longer formed in the coat front face, and adhered to the coat front face, even if it is a case with much coating weight of the moisture to a coat, and the dirt on the front face of a coat will get worse. If especially this above-mentioned contact angle is made to become the range of 8-25 degrees, a good result will be obtained especially.

[0021] Moreover, if the above-mentioned average surface roughness exceeds 5nm, even if the contrast by the pollutant which remains after desiccation becomes clear when a pollutant becomes easy to adhere to a coat front face and moisture adheres to a coat front face, and the film of water is formed in a coat front face, a pollutant will be caught in the irregularity on the front face of a coat, and will stop being able to flow easily, and antifouling property will get worse. Especially the minimum of the average surface roughness on this front face of a coat will have the desirable one where average surface roughness is smaller, if it is not restricted but the contact angle over water is maintained in the above-mentioned range.

[0022] Although especially the component of such a coat is not limited but proper things, such as a metal coat, organic coating, and a silicone resin coat, are used, since endurance, maintenance of a contact angle, etc. are required when using it on the outdoors especially, it is desirable to form the coat which consists of silicone resin.

[0023] When forming the coat which consists of silicone resin, especially the gestalt of the silicone resin in the constituent for coat formation may not be restricted, but solution-like a thing or a dispersion-liquid-like (colloid) thing is sufficient as it. Moreover, it can give sufficient degree of hardness for a coat while it gives a moderate hydrophilic property to a coat and can maintain the contact angle over water using what consists of either at least among the partial hydrolysate of a hydrolysis nature organosilane, and all hydrolyzates preferably, and 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane which has four reactant substituents (hydrolysis nature substituent) in a silicon atom preferably especially, if this silicone resin is carried out in this way. As a 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane, 4 functionality organoalkoxysilane as shown, for example in the following chemical formula (1) can be mentioned.

[0024]  $\text{Si}(\text{OR}_1)_4$  (1)

Although the functional group "R1" in the alkoxyl group in the above-mentioned formula "OR1" will not be restricted especially if it is a hydrocarbon group of monovalence, the hydrocarbon group of the monovalence of carbon numbers 1-8 is suitable for it, for example, it can mention alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, and an octyl radical. A carbon number may be the thing of the shape of a straight chain [ like / n-propyl group, n-butyl, etc. / things / three or

more ] among this hydrocarbon group, and you may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl. Moreover, two or more sorts of things may combine the alkoxy group "OR1" with the silicon atom in one molecule. Moreover, the organoalkoxysilane obtained by carrying out the partial hydrolysate of the above 4 functionality organoalkoxysilanes may be blended.

[0025] Moreover, in addition to the above-mentioned 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane, organoalkoxysilane as shown in the following chemical formula (2) which is not four functionality can also be used together if needed.

[0026]  $R_24-nSi(OR_1)_n$  (2)

(n is the integer of 1-3)

The functional group "R1" in the alkoxy group in a formula "OR1" is the same as that of the above-mentioned 4 organic-functions organoalkoxysilane. moreover, a functional group "R2" -- the same thing as a functional group "R1" -- in addition, what has structure as shown in following chemical formula (3) - (5) can also be mentioned. Two or more sorts of things may combine this functional group "R2" with the silicon atom in one molecule.

[0027]

[Formula 1]

[0028] As such a hydrolysis nature organosilane, the gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane specifically shown in the following chemical formula (6), gamma-glycidoxy propyl methyltrimethoxysilane shown in a chemical formula (7), the gamma-meta-KURIKISHI propyltrimethoxysilane shown in a chemical formula (8), the gamma-methacryloxypropylmethyltrimethoxysilane shown in a chemical formula (9) can be mentioned.

[0029]

[Formula 2]

[0030] By hydrolyzing such a hydrolysis nature organosilane in the condition of having mixed with water in preparing the constituent for coat formation (coating material), the silicone resin which becomes if a partial hydrolysate and all hydrolyzates are in either at least is obtained, and by applying the constituent for this coat formation at the time of coat formation, and heating, it hardens by the condensation polymerization reaction of silicone resin, and membranes are formed.

[0031] As an amount of the water blended for hydrolysis at the time of preparation of the



constituent for coat formation of a hydrolysis nature organosilane Although not restricted especially, the mol equivalent ( $H_2O/OR_2$ ) of the water ( $H_2O$ ) to the hydrolysis nature machine (when it is organoalkoxysilane, it is alkoxyl group  $OR_2$ ) which a hydrolysis nature organosilane has, for example desirable -- the range of 0.3-5.0 -- they are the range of 0.35-4.0, and the thing it is made to serve as the range of 0.4-3.5 still more preferably more preferably. If this value does not fulfill 0.3, there is a possibility that the coat which hydrolysis would not fully advance and hardened may become weak. Moreover, when this value exceeds 5.0, since it is in the inclination which the silicone resin obtained gels for a short time, there is a possibility that storage stability may fall.

[0032] Moreover, at the time of this hydrolysis, a catalyst is used if needed. Although especially this catalyst is not restricted, in order to shorten the time amount concerning a production process It is desirable to use an acid catalyst. For example, an acetic acid, a chloroacetic acid, a citric acid, A benzoic acid, a dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, Organic acids, such as a glycolic acid, a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, acid sol-like fillers, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a halogenation silane, acid colloidal silica, and an acid titania sol, etc. mention -- having -- such an acid catalyst -- a kind -- or two or more sorts can be used. Moreover, this hydrolysis may be performed in the condition of having heated at 40-100 degrees C, if needed.

[0033] If needed, with water, hydrolysis of organoalkoxysilane may be diluted with a suitable solvent and may be performed. Although especially limitation is not carried out, as a diluent solvent at this time, for example A methanol, Low-grade fatty alcohol, such as ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and the ethyl-acetate glycol monoethyl ether Can mention hydrophilic organic solvents, such as diethylene-glycol derivatives, such as a diethylene glycol and the diethylene-glycol monobutyl ether, and diacetone alcohol, and only a kind uses these diluent solvents, and also two or more sorts can be used together.

[0034] moreover -- as a diluent solvent -- the above-mentioned hydrophilic organic solvent -- using together -- toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. -- a kind -- or two or more sorts can be used.

[0035] Although especially the weight average molecular weight of the silicone resin which consists of all the hydrolyzates or the partial hydrolysate of organoalkoxysilane is not limited, when there is a possibility that hydrolyzate may become unstable if it is desirable that it is the range of 500-1000 in polystyrene conversion and weight average molecular weight does not fulfill this range and weight average molecular weight exceeds this range, it has a possibility that it may become impossible for a coat to maintain sufficient degree of hardness.

[0036] Moreover, an inorganic filler can be made to contain in a coat by adding an inorganic filler in the constituent for coat formation. Especially as this inorganic filler, although not limited, well-known things, such as a silica and an alumina, can be used, for example. As for the total addition of the solid content of this inorganic filler, it is desirable that the combination mass ratios to the amount 1 of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion are 0.1-9.

[0037] In blending this silica into the constituent for coat formation, when making a silica contain as an inorganic filler, especially that gestalt may not be restricted but fine-particles-like a thing or a sol-like thing (colloidal silica) is sufficient as it. Although it is not restricted especially when blending colloidal silica, hydrophilic organic solvent dispersibility colloidal silica, such as water-dispersion colloidal silica or alcohol, can be used, for example. Generally, such colloidal silica is doing 20-50 mass % content of the silica as solid content, and can determine silica loadings from this value.

[0038] If colloidal silica is made to contain in this constituent when making the above silicone resin contain in the constituent for coat formation especially, it will become easy by maintaining the hydrophilic property on the front face of a coat by the high colloidal silica of a hydrophilic property to continue at a long period of time and to maintain the contact angle over the water of a coat in the predetermined range. Moreover, the degree of hardness of a coat can be raised and surface smooth nature and crack-proof nature can also be made to improve further. The loadings of the silica solid content of the colloidal silica at this time have a possibility that coat reinforcement may fall extremely, when there is a possibility that the maintenance effectiveness of a moderate hydrophilic property over a coat may become weak if it is desirable that the combination mass ratios to the amount 1 of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion are 0.01-9 although based also on the presentation of silicone resin and loadings do not fulfill this range, and it adds across this range.

[0039] Moreover, when making silicone resin contain in the constituent for coat formation especially, the water which exists as a dispersion medium in water-dispersion colloidal silica can be used for hydrolysis of a hydrolysis nature organosilane. That is, if a hydrolysis nature organosilane and water-dispersion colloidal silica are blended at the time of preparation of the constituent for coat formation, in order that the water which is a dispersion medium may hydrolyze a hydrolysis nature organosilane and may make silicone resin generate, it is used, and can prepare the constituent containing silicone resin for coat formation. Moreover, at the time of this hydrolysis, colloidal silica acts as an acid catalyst.

[0040] Water-dispersion colloidal silica can usually come to hand easily as a commercial item, although obtained from water glass.

[0041] Moreover, organic solvent dispersibility colloidal silica can prepare the water of the

aforementioned water-dispersion colloidal silica easily in permuting by the organic solvent. Such organic solvent dispersibility colloidal silica can also come to hand easily as a commercial item. Although especially the class of organic solvent with which colloidal silica is distributed is not restricted in organic solvent dispersibility colloidal silica For example, a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, Low-grade fatty alcohol, such as isobutanol, ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether A hydrophilic organic solvent called diacetone alcohol etc. can be mentioned to diethylene-glycol derivatives, such as a diethylene glycol and the diethylene-glycol monobutyl ether, and a list. These organic solvents are used by kind independent, and also they can also use two or more sorts together.

[0042] If organic solvent dispersibility colloidal silica is blended at the time of hydrolysis of a hydrolysis nature organosilane also when using this organic solvent dispersibility colloidal silica, colloidal silica will act as an acid catalyst.

[0043] moreover, these hydrophilic organic solvents -- in addition, toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. -- a kind -- or two or more sorts can also be used.

[0044] Moreover, especially as other inorganic fillers, although not restricted, inorganic fillers, such as inorganic oxides, such as fine-particles-like silicas, such as Aerosil, and an optical semi-conductor, can be mentioned, for example. These are desirable from points, such as chemical stability, such as solvent resistance and acid resistance, and dispersibility to silicone resin. These fillers are used by kind independent, and also they may use two or more sorts together.

[0045] Moreover, when using an optical semi-conductor as a filler, while being able to obtain the various functions by the optical semi-conductor effectiveness, a desired value can be made to maintain the contact angle over the water of a coat for a long time.

[0046] Namely, generating active oxygen, such as superoxide ion and a hydroxyl radical, from water, if an optical semi-conductor receives the exposure of the light (for example, ultraviolet rays with a wavelength of 400nm) of excitation wavelength is known. Since this active oxygen can carry out oxidative degradation of the organic substance, if an optical semi-conductor is made to contain in a coat When a coat receives the exposure of the light of the excitation wavelength of an optical semi-conductor, active oxygen is generated from the moisture in air, or the moisture adhering to a coat front face. the contaminant (for example, the carbon fraction contained in the exhaust gas of an automobile --) of a carbon system adhering to a coat front face The antibacterial action which prevents generating of the bacillus component represented by the deodorization operation which decomposes the offensive odor component represented by the self-detergency which disassembles the tar of tobacco etc., an amine compound, and the

aldehyde compound, Escherichia coli, and Staphylococcus aureus, or an antifungal operation is expectable. Moreover, when decomposition removal of the organic substance which crawls water from a coat is carried out by such photocatalyst operation (this contains the thing adhering to a coat, and the thing contained in the coat), it becomes possible to maintain the contact angle over the water on the front face of a coat to a predetermined value for a long period of time. When the coat formation article in which the coat was formed was especially used for the base material as an outdoor member and storm sewage adheres to the front face of a coat formation article, the antifouling property effectiveness by the above photocatalyst effectiveness can be expected with the moisture. Moreover, an OH radical increases to a coat front face according to a photocatalyst operation of such an optical semi-conductor, and the hydrophilic property on the front face of a coat is maintained by this. Moreover, when a coat front face carries out hydrophilization in this way, the surface-electrical-resistance value of a coat becomes small, a coat will have an antistatic function, and an antifouling operation is expected by this.

[0047] As an optical semi-conductor, strontium titanate besides single metallic oxides, such as titanium oxide, a zinc oxide, the tin oxide, ferrous oxide, a zirconium dioxide, tungstic oxide, chromic oxide, molybdenum oxide, ruthenium oxide, a germanium dioxide, a lead oxide, cadmium oxide, oxidization copper, a vanadium oxide, niobium oxide, tantalum oxide, manganese oxide, cobalt oxide, an oxidization rhodium, nickel oxide, and rhenium oxide, etc. is mentioned. It is easily desirable to use the above-mentioned single metallic oxide also in these practical at an available point. Moreover, also in a single metallic oxide, especially titanium oxide has light catalytic ability and high safety, and acquisition is easy, and it is desirable at the point of having a predominance in the field of cost. In addition, since light catalytic ability, such as resolvability, is discovered for a short time while having higher [ light catalytic / use / that whose crystal mold is an anatase (anatase mold) ] ability, and the high hardening promotion engine performance at the time of coat formation and being able to maintain the contact angle over the water of a coat further moreover for a long period of time, titanium oxide is desirable. These optical semi-conductors use only a kind, and also can use two or more sorts together. Moreover, it is desirable to dope the metal which promotes the charge separation of optical semi-conductors, such as silver, copper, iron, and nickel, to these optical semi-conductors. In addition, although it finally has the property of an optical semi-conductor, things used as a raw material, such as a titanium alkoxide, can also be blended.

[0048] In blending an optical semi-conductor into the constituent for coat formation, as long as distribution in a constituent is possible for powder, particle powder, a solution distribution sol particle, etc., the thing of what kind of gestalt may be blended, but if it is the thing of the shape of a sol, such as a solution distribution sol particle, especially the thing of the shape of a with a pH of seven or less sol, it excels in convenience when hardening at the time of coat formation

can be advanced more for a short time and used. When blending an optical sol-like semi-conductor, the dispersion medium used will not be restricted especially if homogeneity can be made to distribute the particle of an optical semi-conductor, but either of the mixed dispersion medium of water independence, organic solvent independence, water, and an organic solvent can use it. Although it is not limited especially when using the mixed dispersion medium of water and an organic solvent, the mixed dispersion medium of kinds, such as diethylene-glycol derivatives, such as ethylene glycol derivatives, such as lower-fatty-acid alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol, ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and acetic-acid ethylene glycol monobutyl ether, a diethylene glycol, and the diethylene-glycol monobutyl ether, and diacetone alcohol, or two sorts or more of hydrophilic organic solvents and water can be used, for example. Especially in using such a mixed dispersion medium, when it uses a water-methanol mixing dispersion medium, it is desirable at the point of excelling in the distributed stability of an optical semi-conductor particle, and excelling in drying [ of the dispersion medium at the time of solvent formation ]. Moreover, it is the mixed dispersion medium of water independence or water, and an organic solvent in this way, and if the optical semi-conductor of the shape of a sol of acid stability is used, while using as an acid catalyst for hydrolysis of the optical semi-conductor of the shape of this sol of a hydrolysis nature organosilane, the water which exists as a dispersion medium can be used for hydrolysis of a hydrolysis nature organosilane. That is, if a hydrolysis nature organosilane and an optical sol-like semi-conductor are blended at the time of preparation of the constituent for coat formation, in order that the water which is a dispersion medium may hydrolyze a hydrolysis nature organosilane, while being used, this hydrolysis will be promoted with the optical semi-conductor of the shape of a sol as an acid catalyst, and the partial hydrolysate or all the hydrolyzates of a hydrolysis nature organosilane will be generated.

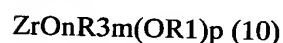
[0049] moreover, an organic solvent -- the organic solvent used when blending the optical semi-conductor of the shape of an independent sol -- although especially an independent dispersion medium is not restricted, a kind of the hydrophobic organic solvents, such as the above-mentioned water, a dispersion medium of the hydrophilic organic solvent used for the optical semi-conductor of the shape of a sol of the mixed dispersion-medium system of an organic solvent, and toluene, a xylene, etc. or two sorts or more can be used, for example. When especially a methanol is used among the dispersion media of these organic solvents, it is desirable at the point of excelling in the distributed stability of an optical semi-conductor particle, and excelling in drying [ of the dispersion medium at the time of solvent formation ].

[0050] Moreover, if an organic zirconium is made to contain in a coat by adding an organic zirconium in the constituent for coat formation especially, the contact angle over the water of a coat is adjusted and 5-30 degrees of this contact angle can become 8-25 degrees preferably.

Moreover, when making silicone resin contain in the constituent for coat formation especially, by adding this organic zirconium, the condensation reaction of the silicone resin at the time of coat formation is promoted, and the effectiveness of improving the crosslinking density in a coat or improving the adhesion of a coat and a base material, and the effectiveness which gives hydrophobicity, a water resisting property, and alkali resistance to a coat are also acquired.

[0051] Especially as this organic zirconium, although not limited, what is shown, for example in the following chemical formula (10) can be used.

[0052]



(In the case of 0 or 1, and  $n=0$ , in the case of  $m+p=4$  and  $n=1$ , the integer of 0-4 and  $n$  are  $[m \text{ and } p / p] \text{ } m+p=2$ )

The functional group "R1" in the alkoxyl group in the above-mentioned formula "OR1" is the same as that of the thing in a formula (1) and (2). Moreover, that (acetylacetonate complex) whose "R3" in a formula is  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ , and the thing (ethyl acetoacetate \*\*\*\*) which is  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$  are mentioned. Moreover, as "OR1" and "R3", two or more sorts of things may exist in one molecule. especially -- as an organic zirconium -- the inside of  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) and  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$ ), if either is used at least The reinforcement of a coat can be improved further, and even if it is about 100 degrees C whose temperature at the time of coat formation is low temperature comparatively, the coat reinforcement equivalent to the curing temperature in 300 degrees C is obtained. The addition of this organic zirconium is  $\text{ZrO}_2$  conversion, and it is desirable to consider as 0.1 to 10 mass % to the solid content whole quantity in the constituent for coat formation.

[0053] Moreover, although the loadings of the amount of solid content of an optical semi-conductor as stated above are based also on the presentation of silicone resin The combination mass ratio to the amount of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion, and the gross mass 1 with the silica as solid content in colloidal silica 0.01 or more There is a possibility that sufficient photocatalyst operation may no longer be acquired unless it is desirable that it is less than 0.4 and loadings fulfill this range. Moreover, there is a possibility that there is a possibility that the contact angle over the water on the front face of a coat may become less than 5 degrees when it adds across this range, and the transparency of a coat may be lost or the reinforcement of a coat may fall extremely.

[0054] Moreover, as for the loadings of the amount of solid content of an optical semi-conductor, it is desirable more preferably to make it the combination mass ratio to the amount 1 of solid content in which the silicone resin except colloidal silica carried out condensate conversion become 0.01 or more and less than 0.4. The coat reinforcement which has a possibility that sufficient photocatalyst operation may no longer be acquired if loadings do not fulfill this range,

and was excellent especially in this range is obtained, when it adds across this range, there is an inclination for coat reinforcement to fall, and a use application may be limited.

[0055] Moreover, when blending an optical semi-conductor with such loadings, while adding an organic zirconium further If it is made to become 0.1 - 10 mass % to the solid content whole quantity in the constituent for coat formation by  $ZrO_2$  conversion, the addition of this organic zirconium Furthermore, the maintenance effectiveness of a contact angle becomes high and there is a possibility that the above effectiveness may not fully be acquired unless it is desirable and an addition fulfills this range. Moreover, when it adds across this range, there is a possibility that gelation and condensation of a coat formation constituent may arise and coat formation may become difficult at the time of coat formation.

[0056] Especially as an approach of distributing various kinds of above fillers in the constituent for coat formation, it is not limited and the various usual variational methods using [ for example, ] a homogenizer, DISUPA, the PENTO shaker, the bead mill, etc. can be used.

[0057] If effectiveness is demonstrated and a glass base material is especially used especially when forming a coat in the base material which consists of a transparence member, the width of face of the selection range of coat formation temperature becomes large, the effectiveness of improvement in the antifouling property by coat formation can be chosen from low temperature to an elevated temperature, and it will become easy for coat reinforcement to improve it. Moreover, \*\*\*\*\* [ except a glass thing ], the base material which consists of a polycarbonate, acrylic resin, polyethylene terephthalate resin, etc., for example can be used.

[0058] If a base material is hit forming a coat, in order that a coat may enable it to paint to homogeneity or may improve the adhesion of a coat and a base material in advance of formation of a coat, pretreating (pre-washing) is desirable. As such pretreatment, alkali cleaning, ammonium fluoride washing, plasma washing, UV washing, cerium oxide washing, etc. are mentioned, for example.

[0059] Especially as the formation approach of a coat for a base material, it is not limited and the proper approach usually performed [ sputtering / brush coating, a spray coat, immersion (it is also called dipping or a DIP coat), a roll coat, a flow coat, a curtain coat, a knife coat, a spin coat, a bar coat, vacuum evaporation, ] can be chosen. When using the constituent for coat formation which contains silicone resin especially, by applying the constituent for this coat formation to a base material like previous statement, and heating if needed, it hardens by the condensation polymerization reaction of the silicone resin in a constituent, and membranes are formed.

[0060] Moreover, after treatment for making preferably 5-30 degrees of contact angles over water into 8-25 degrees may be performed on a coat front face after coat formation. As this after treatment, although steam treatment, alkali treatment, plasma treatment, ultraviolet treatment,

polish, etc. are mentioned, it is not limited especially. And it is made for 5-30 degrees of contact angles over the water on the front face of a coat to become 8-25 degrees preferably by making processing conditions, such as the processing time and processing temperature, change in such after treatment.

[0061]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in full detail according to an example, this invention is not limited to the following example.

[0062] Here, in the following publications, unless it refuses especially, the "section" expresses the "mass section" and mass percentage is expressed "%." Moreover, molecular weight is measured by GPC (gel permeation chromatography), as a measurement machine, using the part number "HLC8020" by TOSOH CORP., creates a calibration curve and measures it as that reduced property with standard polystyrene at this time. Moreover, average surface roughness is measured using an atomic force microscope ("nano PIKUSU 1000" by SEIKO instrument incorporated company).

[0063] (Example 1) The methanol 356 section was added to the tetra-ethoxy silane 208 section, the water 18 section and the hydrochloric-acid 18 section of 0.01 mol/L were mixed further, and it fully mixed using DISUPA. Subsequently, weight average molecular weight obtained the silicone resin of 950 by heating the obtained liquid in a 60-degree C thermostat for 2 hours.

[0064] To this silicone resin, it added so that the combination mass ratio of the titanium oxide solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 0.39, as a filler, to it, the titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm) was diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained to it.

[0065] After leaving the constituent for this coat formation for 1 hour, it applied to the glass base material in wire bar coater (No.10), it calcinated for 10 minutes at 200 degrees C, and the coat was formed.

[0066] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 3.4nm.

[0067] (Example 2) It added so that the combination mass ratio of the silica solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 4.0, to the silicone resin obtained like the example 1, the silica sol (dispersion medium: a methanol, particle-size:10-20nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:MA-ST) was diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained.



[0068] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0069] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 1.5nm.

[0070] As opposed to the silicone resin obtained like the example 1 (Example 3) As a filler, a titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm) It adds so that the combination mass ratio of the titanium oxide solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion may be set to 0.39.  $Zr(OC_4H_9)_3$  ( $C_5H_7O_2$ ) was added so that the loadings to the amount of total solids in a constituent might become 1% by  $ZrO_2$  conversion, it diluted with the methanol so that solid content might become 1% further, and the constituent for coat formation was obtained.

[0071] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0072] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 3.0nm.

[0073] As opposed to the silicone resin obtained like the example 1 (Example 4) As a filler, a titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm), While the combination mass ratio of the silica solid content to the titanium oxide solid content 1 is set to 0.5, a silica sol (dispersion medium: a methanol, particle-size:10-20nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:MA-ST) It added so that the combination mass ratio of all the filler solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 0.56, it diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained.

[0074] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0075] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 2.5nm.

[0076] As opposed to the silicone resin obtained like the example 1 (Example 5) As a filler, a titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm), While the combination mass ratio of the silica solid content to the titanium oxide solid content 1 is set to 0.5, a silica sol (dispersion medium: a

methanol, particle-size:10-20nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:MA-ST) It adds so that the combination mass ratio of all the filler solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion may be set to 0.56.  $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$  was added so that the loadings to the amount of total solids in a constituent might become 1% into the constituent for coat formation by  $ZrO_2$  conversion, it diluted with the methanol so that solid content might become 1% further, and the constituent for coat formation was obtained.

[0077] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0078] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 2.6nm.

[0079] (Example 6) It added so that the combination mass ratio of the silica solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 1.5, to the silicone resin obtained like the example 1, the silica sol (dispersion medium: a methanol, particle-size:10-20nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:MA-ST) was diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained.

[0080] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0081] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 1.5nm.

[0082] (Example 1 of a comparison) To the silicone resin obtained like the example 1, it added so that the combination mass ratio of the titanium oxide solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 1.0, as a filler, to it, the titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm) was diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained to it.

[0083] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0084] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 4.5nm.

[0085] (Example 2 of a comparison) It added so that the combination mass ratio of the silica solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion

might be set to 1.0, to the silicone resin obtained like the example 1, the silica sol (dispersion medium: a methanol, particle-size:10-20nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:MA-ST) was diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained.

[0086] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0087] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 1.6nm.

[0088] As opposed to the silicone resin obtained like the example 1 (Example 3 of a comparison) As a filler, a titanium oxide sol (water, the amount of solid content: dispersion medium : 21%, first [ an average of ] particle diameter : 20nm), While the combination mass ratio of the silica solid content to the titanium oxide solid content 1 is set to 0.5, a silica sol (dispersion medium: water, particle-size:40-50nm, manufacturer:Nissan Chemical Industries, Ltd., lot number:ST-OL) It added so that the combination mass ratio of all the filler solid content to the solid content 1 of the silicone resin which carried out condensate conversion might be set to 0.67, it diluted with the methanol so that solid content might become 1%, and the constituent for coat formation was obtained.

[0089] The glass base material with which the coat was formed was obtained like the example 1 using the constituent for this coat formation.

[0090] The thickness of a coat was 100nm as a result of observing the fracture surface of a glass base material in which this coat was formed with a scanning electron microscope. Moreover, average surface roughness was 8.1nm.

[0091] (Example 4 of a comparison) Coat formation was not performed to the glass base material. The average surface roughness of this glass base material was 1.0nm or less.

[0092] The content of each component in a coat of each above example and the example of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0093]

[Table 1]

[0094] (Evaluation trial) The glass base material of the example 4 of a comparison was installed in the glass base material and list in which the coat obtained in examples 1-6 and the examples 1-3 of a comparison was formed in the condition of having stood at right angles to the outdoors, and was exposed to them for 12 months.

[0095] And change of the contamination situation by viewing of the glass base material with

which the coat is not formed in the glass base material list in which these coats were formed, and the method of contamination was observed, and the following valuation basis estimated. This result is shown in Table 2.

[0096] In addition, in front Naka, the water screen says the rainfall of extent which is not formed with extent to which a light rain requires waterdrop for a front face, and heavy rain means the rainfall which is extent in which water is poured on the whole front face and the water screen is formed.

[0097] - Contamination situation O : it cannot recognize that it is dirty.

\*\*: It is faintly dirty.

x: It is clearly dirty.

[0098] - The method lepidic form of contamination : it was formed in the lepidic form as dirt shows to drawing 2 (a). In addition, drawing 2 (a) shows the result of having photoed the appearance after 12 months, in the example 1 of a comparison.

\*\*\*\*: It was formed in the shape of [ as dirt shows to drawing 2 (b) ] \*\*\*\*. In addition, drawing 2 (b) shows the result of having photoed the appearance after 12 months, in the example 4 of a comparison.

[0099]

[Table 2]

[0100] It is what all has stain-resistant [ higher than the examples 1-4 of a comparison ] in the examples 1-6 like the result shown in Table 2. For example, although it cannot recognize that it is dirty as an example 1 shows the appearance of 12 months after to drawing 1 , it receives. In the example 1 of a comparison, in the example 4 of a comparison, the dirt of the shape of \*\*\*\* as shown in drawing 2 (b) appeared, and lepidic form dirt as shown in drawing 2 (a) became the appearance recognized to be clearly dirty. .

[0101] Moreover, the situation of the adhesion of a raindrop about the thing of the above-mentioned outdoor exposure the examples 1 and 3 of a comparison and per four, three months, and six months after in example 1 list and the appearance of dirt were observed in detail. This result is shown in Table 3.

[0102]

[Table 3]

[0103]

[Effect of the Invention] The stain-resistant coat formation article applied to claim 1 of this

invention as mentioned above is a coat formation article with which the coat was formed in the base material front face, and has the antifouling property which was excellent irrespective of some of amounts of the water adhering to a coat front face since the contact angle over the water on the front face of a coat was 5-30 degrees and average surface roughness was 5nm or less, and when installing especially in the outdoors, it can be suitably used for it.

[0104] Moreover, in claim 1, since the contact angle over the water on the front face of a coat is 8-25 degrees, invention of claim 2 can raise antifouling property further.

[0105] Moreover, in claim 1 or 2, invention of claim 3 becomes easy [ continuing at a long period of time and maintaining the contact angle over the water of a coat to a predetermined value ] by maintaining the hydrophilic property of a coat by colloidal silica in order to form a coat with the constituent containing the silicone resin which consists of either at least among the partial hydrolysate of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane, and all hydrolyzates, and colloidal silica for coat formation.

[0106] Moreover, in claim 3, since invention of claim 4 contains an organic zirconium in the constituent for coat formation, it can adjust the contact angle over the water of a coat easily.

[0107] Moreover, since invention of claim 5 contains an optical semi-conductor in the constituent for coat formation in claim 3 or 4, Decomposition removal of the organic substance which crawls water from a coat according to a photocatalyst operation of an optical semi-conductor is carried out. When the contact angle over the water on the front face of a coat can be maintained to a predetermined value for a long period of time, and the stain-resistant coat formation article was used as an outdoor member and storm sewage adheres to the front face of a coat formation article, the antifouling property effectiveness by the photocatalyst effectiveness can be expected with the moisture.

[0108] Moreover, invention of claim 6 is set in the constituent for coat formation in claim 3 thru/or either of 5. In order to carry out to less than [ 0.01 or more ] 0.4, while sufficient photocatalyst operation is acquired, the combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion, and the gross mass 1 with the silica as solid content in colloidal silica The contact angle over the water on the front face of a coat can be maintained to a predetermined value, and the sufficient transparency and the reinforcement for a coat can be given.

[0109] Moreover, in claim 6, in order to be ZrO<sub>2</sub> conversion and to carry out 0.1-10 mass section content of the organic zirconium to the total-solids 100 mass section in a constituent, while the maintenance effectiveness of a contact angle becomes high further, invention of claim 7 can prevent the gelation and the condensation of a coat formation constituent at the time of coat formation, and can perform coat formation easily.

[0110] Moreover, invention of claim 8 is set in the constituent for coat formation in claim 3



thru/or either of 5. The combination mass ratio of the optical semi-conductor to the amount 1 of solid content in which silicone resin carried out condensate conversion is made less than [ 0.01 or more ] into 0.4. An organic zirconium by  $ZrO_2$  conversion In order to carry out 0.1-10 mass section content to the total-solids 100 mass section in a constituent, while the outstanding photocatalyst operation is acquired While high coat reinforcement can be obtained and the maintenance effectiveness of a contact angle becomes high further, the gelation and the condensation of a coat formation constituent at the time of coat formation can be prevented, and coat formation can be performed easily.

[0111] Moreover, in order that invention of claim 9 may form a coat in a glass base material in claim 1 thru/or either of 8, the effectiveness of improvement in stain-resistant is demonstrated especially effectively.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In an example 1, it is the printed-out color printed matter in which what photoed the appearance 12 months after an outdoor exposure is shown.

[Drawing 2] (b) is printed-out color printed matter in which that to which (a) photoed the appearance by which \*\*\*\*-like dirt was formed in the front face 12 months after an outdoor exposure in the example 1 of a comparison in the example 4 of a comparison in the appearance by which lepidic form dirt was formed in the front face 12 months after an outdoor exposure, respectively is shown.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-170516  
(P2003-170516A)

(43) 公開日 平成15年6月17日 (2003.6.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 7/02		B 3 2 B 7/02	4 F 1 0 0
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 J 0 3 8
5/16		5/16	
183/02		183/02	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-361043(P2001-361043)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成13年11月27日 (2001. 11. 27)	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(31) 優先権主張番号	特願2001-302073(P2001-302073)	(72) 発明者	山木 健之 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
(32) 優先日	平成13年9月28日 (2001. 9. 28)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 防汚染性被膜形成品

(57) 【要約】

【課題】 被膜表面にあたる水量が少ない場合にも防汚染性を維持し、且つ被膜表面にあたる水量が多い場合でも、高い防汚染性を維持することができる防汚性被膜形成品を提供する。

【解決手段】 基材表面に被膜が形成された被膜形成品に関する。被膜表面の水に対する接触角が5～30°、平均表面粗さが5 nm以下である。

07920 074A 00 40A9 2187

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に被膜が形成された被膜形成品であって、被膜表面の水に対する接触角が $5\sim 30^\circ$ 、平均表面粗さが $5\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする防汚染性被膜形成品。

【請求項2】 被膜表面の水に対する接触角が $8\sim 25^\circ$ であることを特徴とする請求項1に記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項3】 4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物と全加水分解物のうち少なくともいずれかからなるシリコン樹脂と、コロイダルシリカとを含有する被膜形成用の組成物にて被膜を形成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項4】 被膜形成用の組成物中に、有機ジルコニウムを含有して成ることを特徴とする請求項3に記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項5】 被膜形成用の組成物中に、光半導体を含有して成ることを特徴とする請求項3又は4に記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項6】 被膜形成用の組成物中において、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量と、コロイダルシリカ中の固形分としてのシリカとの総質量1に対する光半導体の配合質量比を、 $0.01$ 以上 $0.4$ 未満として成ることを特徴とする請求項3乃至5のいずれかに記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項7】 有機ジルコニウムを $\text{ZrO}_2$ 換算で、組成物中の全固形分 $100$ 質量部に対して $0.1\sim 10$ 質量部含有して成ることを特徴とする請求項6に記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項8】 被膜形成用の組成物中において、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する光半導体の配合質量比を、 $0.01$ 以上 $0.4$ 未満とし、有機ジルコニウムを $\text{ZrO}_2$ 換算で、組成物中の全固形分 $100$ 質量部に対して $0.1\sim 10$ 質量部含有して成ることを特徴とする請求項3乃至5のいずれかに記載の防汚染性被膜形成品。

【請求項9】 ガラス製の基材に被膜を形成して成ることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の防汚染性被膜形成品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚染性を有する防汚染性被膜形成品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、4官能アルコキシドの加水分解物及び部分加水分解物と無機フィラーを用いた被膜やシリコンレジンを主成分とし、光触媒（光半導体）を含有する被膜は、水に対する接触角が小さく、防汚効果が期待できるため、各種基材に適用されている。

【0003】また、光半導体は、励起波長（例えば $400$

$0\text{ nm}$ ）の光（紫外線）の照射を受けると、活性酸素が発生し、活性酸素は、有機物を酸化して分解することができるため、光半導体を基材の表面にコーティングした材料には、その表面に付着したカーボン系汚れ成分（例えば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン溜分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果、アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果、大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果、防かび効果等が期待される。

【0004】また、光半導体を基材の表面にコーティングした材料に、紫外線が照射されると、光半導体はその光触媒作用で、空気中の水分又は該材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、水をはじく有機物等を（該材料表面に付着したものと該材料表面中に含まれるもの）を分解除去することにより、該材料表面の水に対する接触角が低下して該材料表面が水に濡れやすく（馴染みやすく）なるという親水性（水濡れ性）の向上効果もある。この親水性向上から、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくくなる防曇効果が期待され、屋外部材においては、付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。また、光半導体を基材表面にコーティングした材料は、光半導体の光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が期待される。

【0005】上記の従来技術では、シリコンレジンが主に4官能から構成されている場合、あるいは光半導体を含む被膜においては被膜表面が親水性となり、水に対する接触角が小さく、 $5^\circ$ 以下となり、雨水等が被膜表面にあたり、これにより従来は防汚効果が期待できると考えられていた（例えば特許第2756474号公報、特許第2924902号公報）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、被膜表面にあたる水量が少ない場合には、防汚効果が現れず、また雨筋が線状に現れて、逆に汚れが際立つ場合があった。

【0007】本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、被膜表面にあたる水量が少ない場合にも防汚染性を維持し、且つ被膜表面にあたる水量が多い場合でも、高い防汚染性を維持することができる防汚性被膜形成品を提供することを目的とするものある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る防汚染性被膜形成品は、基材表面に被膜が形成された被膜形成品であって、被膜表面の水に対する接触角が $5\sim 30^\circ$ 、平均表面粗さが $5\text{ nm}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0009】また請求項2の発明は、請求項1において、被膜表面の水に対する接触角が $8\sim 25^\circ$ であることを特徴とするものである。

【0010】また請求項3の発明は、請求項1又は2に

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

において、4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物と全加水分解物のうち少なくともいずれかからなるシリコン樹脂と、コロイダルシリカとを含有する被膜形成用の組成物にて被膜を形成して成ることを特徴とするものである。

【0011】また請求項4の発明は、請求項3において、被膜形成用の組成物中に、有機ジルコニウムを含有して成ることを特徴とするものである。

【0012】また請求項5の発明は、請求項3又は4において、被膜形成用の組成物中に、光半導体を含有して成ることを特徴とするものである。

【0013】また請求項6の発明は、請求項3乃至5のいずれかにおいて、被膜形成用の組成物中において、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量と、コロイダルシリカ中の固形分としてのシリカとの総質量1に対する光半導体の配合質量比を、0.01以上0.4未満として成ることを特徴とするものである。

【0014】また請求項7の発明は、請求項6において、有機ジルコニウムを $ZrO_2$ 換算で、組成物中の全固形分100質量部に対して0.1~10質量部含有して成ることを特徴とするものである。

【0015】また請求項8の発明は、請求項3乃至5のいずれかにおいて、被膜形成用の組成物中において、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する光半導体の配合質量比を、0.01以上0.4未満とし、有機ジルコニウムを $ZrO_2$ 換算で、組成物中の全固形分100質量部に対して0.1~10質量部含有して成ることを特徴とするものである。

【0016】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、ガラス製の基材に被膜を形成して成ることを特徴とするものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0018】本発明は、基材表面に被膜が形成された被膜形成品であって、この被膜を、被膜表面の水に対する接触角が $5\sim30^\circ$ となり、且つ平均表面粗さが5nm以下となるように形成したものであり、屋外曝露条件において降雨に曝されても、基材の垂直面に形成された被膜が三ヶ月以上、好ましくは一年以上、上記接触角の範囲を維持するように形成するものである。このとき、本発明の防汚染性向上の効果に影響が生じないような多少の期間であれば、接触角が上記範囲から外れても構わないものであり、上記期間の80%以上の期間において、接触角が維持されていれば良いものである。

【0019】このため、本発明の被膜形成品では、乾燥状態において被膜に空気中の砂塵等の汚染物質が付着した後に降雨に曝された場合などに、被膜表面への水分の付着量が多いときには被膜表面に水の膜が形成されて汚染物質が洗い流され、被膜表面が汚染されにくいように

することができる。また水分の付着量が少ない場合は、被膜表面に水滴が付着することによって被膜表面の汚染物質が水滴の外縁に局在化し、乾燥後の被膜表面に雨筋状の汚れが付着した外観となるおそれがあるが、このような場合でも、被膜表面において水滴が広がりすぎないようにして水滴の乾燥速度が速くなりすぎないようにすることにより、水滴の乾燥による汚染物質の残存量を低減することができ、また水滴が流れない場合であっても水滴が広がらないことから、乾燥後の被膜表面には鱗状あるいは雨筋状のうっすらとした汚染物質の局在化が生じるのみで、明確な汚れとしては認識されないようになるものである。

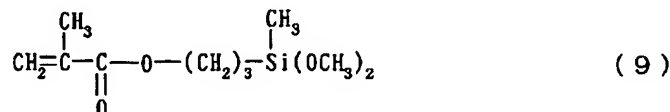
【0020】ここで、上記の接触角が $5^\circ$ に満たないと、被膜に対する水の付着量が少ない場合には、被膜表面において水滴が大きく広がった状態で付着して、水滴が流れる場合には図2(b)に示すような濃い雨筋状の汚れが形成されることとなり、また水滴が流れない場合には図2(a)に示すような大径の鱗状の汚れが形成され、この汚れは大きく広がった水滴の領域の汚染物質が外縁に局在化することから、汚れが局在化している箇所としていない箇所とでの汚染物質の量の差が大きくなってコントラストが明確となり、明確な汚れとして認識されてしまうものである。また上記の接触角が $30^\circ$ を超えると、被膜に対する水分の付着量が多い場合であっても被膜表面に水の膜が形成されなくなって、被膜表面に付着した汚染物質が洗い流されることがなく堆積してしまい、被膜表面の汚れが悪化してしまうものである。特にこの上記の接触角を $8\sim25^\circ$ の範囲となるようにすると、特に良好な結果が得られる。

【0021】また上記の平均表面粗さが5nmを超えると、被膜表面に汚染物質が付着しやすくなって、被膜表面に水分が付着した場合には乾燥後に残存する汚染物質によるコントラストが明確となり、また被膜表面に水の膜が形成されても汚染物質は被膜表面の凹凸に引っかかって流れにくくなり、防汚性が悪化するものである。この被膜表面の平均表面粗さの下限は特に制限されず、上記の範囲で水に対する接触角が維持されるならば、平均表面粗さがより小さい方が望ましい。

【0022】このような被膜の成分は特に限定されず、金属被膜、有機被膜、シリコン樹脂被膜等の、適宜のものが用いられるが、なかでも屋外において使用する場合は耐久性や接触角の維持等が要求されるため、シリコン樹脂からなる被膜を形成することが好ましい。

【0023】シリコン樹脂からなる被膜を形成する場合、被膜形成用の組成物中におけるシリコン樹脂の形態は特に制限されず、溶液状のものでも分散液状(コロイド状)のものでも良い。またこのシリコン樹脂は、好ましくは加水分解性オルガノシランの部分加水分解物と全加水分解物のうち少なくともいずれかからなるもの、特に好ましくはケイ素原子に四個の反応性置換基

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【0030】被膜形成用の組成物（コーティング材）を調製するにあたっては、このような加水分解性オルガノシランを、水と混合した状態で加水分解することにより、部分加水分解物と全加水分解物の少なくともいずれかかなるシリコン樹脂が得られるものであり、また被膜形成時には、この被膜形成用の組成物を塗布し、加熱することによりシリコン樹脂の縮重合反応により硬化して、成膜されるものである。

【0031】被膜形成用の組成物の調製時に加水分解性オルガノシランの加水分解のために配合される水の量としては、特に制限されないが、例えば加水分解性オルガノシランが有する加水分解性基（オルガノアルコキシシランの場合はアルコキシ基 $\text{OR}^2$ ）に対する水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）のモル当量（ $\text{H}_2\text{O}/\text{OR}^2$ ）が、好ましくは0.3～5.0の範囲、より好ましくは0.35～4.0の範囲、更に好ましくは0.4～3.5の範囲となるようにするものである。この値が0.3に満たないと加水分解が十分に進行しなくなって硬化した被膜が脆くなるおそれがある。またこの値が5.0を超えると、得られるシリコン樹脂が短時間でゲル化する傾向にあるために貯蔵安定性が低下するおそれがある。

【0032】またこの加水分解時には必要に応じて触媒が用いられる。この触媒は特に制限されないが、製造工程にかかる時間を短縮するためには、酸性触媒を用いることが好ましく、例えば酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸、酸性コロイダルシリカ、酸性チタニアゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、このような酸性触媒を、一種又は二種以上用いることができる。またこの加水分解は、必要に応じて、例えば40～100℃に加熱した状態で行っても良い。

【0033】オルガノアルコキシシランの加水分解は、必要に応じ、水と共に適当な溶媒で希釈して行っても良い。このときの希釈溶媒としては、特に限定はされないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチルグリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらの希釈溶媒を、一種のみ用いるほか、二種以上を併用することができる。

【0034】また希釈溶媒としては、上記の親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等

を一種又は二種以上用いることができる。

【0035】オルガノアルコキシシランの全加水分解物又は部分加水分解物からなるシリコン樹脂の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、ポリスチレン換算で500～1000の範囲であることが好ましく、重量平均分子量がこの範囲に満たないと、加水分解物が不安定となるおそれがあり、重量平均分子量がこの範囲を超えると被膜が十分な硬度を保てなくなるおそれがある。

【0036】また、被膜形成用の組成物中に無機フィラーを添加することにより、被膜中に無機フィラーを含有させることができる。この無機フィラーとしては、特に限定されるものではないが、例えばシリカ、アルミナ等の公知のものを使用できる。この無機フィラーの固形分の総添加量は、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する配合質量比が0.1～9であることが好ましい。

【0037】無機フィラーとしてシリカを含有させる場合に、このシリカを被膜形成用の組成物中に配合するにあたっては、その形態は特に制限されず、粉体状のものでも、ゾル状のもの（コロイダルシリカ）でも良い。コロイダルシリカを配合する場合には、特に制限されないが、例えば水分散性コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性有機溶媒分散性コロイダルシリカが使用できる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50質量%含有しており、この値から、シリカ配合量を決定できる。

【0038】特に、被膜形成用の組成物中に上記のようなシリコン樹脂を含有させる場合に、この組成物中にコロイダルシリカを含有させると、親水性の高いコロイダルシリカによって被膜表面の親水性を維持することにより、被膜の水に対する接触角を長期に亘って所定の範囲に維持することが容易となるものである。また、被膜の硬度を向上させ、更に表面平滑性と耐クラック性を改善させることもできるものである。このときのコロイダルシリカのシリカ固形分の配合量は、シリコン樹脂の組成にもよるが、シリコン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する配合質量比が0.01～9であることが好ましいものであり、配合量がこの範囲に満たないと被膜に対する適度な親水性の維持効果が弱くなるおそれがあり、またこの範囲を超えて添加すると被膜強度が極端に低下するおそれがある。

【0039】また、特に被膜形成用の組成物中にシリコン樹脂を含有させる場合には、水分散性コロイダルシリカ中に分散媒として存在する水を、加水分解性オルガノシランの加水分解に使用することができる。すなわち、被膜形成用の組成物の調製時に、加水分解性オルガノシランと水分散性コロイダルシリカとを配合すると、分散媒である水は加水分解性オルガノシランを加水分解してシリコン樹脂を生成させるために使用され、シリ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



コーン樹脂を含有する被膜形成用の組成物が調製できる。またこの加水分解時には、コロイダルシリカが酸性触媒として作用する。

【0040】水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから得られるが、市販品として容易に入手することができる。

【0041】また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記の水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで、容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも、市販品として容易に入手できる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散される有機溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類、並びにジアセトンアルコール等といった、親水性有機溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種単独で用いるほか、二種以上を併用することもできる。

【0042】この有機溶媒分散性コロイダルシリカを用いる場合にも、加水分解性オルガノシランの加水分解時に有機溶媒分散性コロイダルシリカを配合すると、コロイダルシリカが酸性触媒として作用するものである。

【0043】また、これらの親水性有機溶媒に加えて、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等を、一種又は二種以上用いることもできる。

【0044】また、他の無機フィラーとしては、特に制限されないが、例えばアエロジル等の粉体状シリカ、光半導体等の無機酸化物等の無機フィラーを挙げることができる。これらは、耐溶剤性、耐酸性等の化学的安定性、シリコーン樹脂への分散性等の点から好ましい。これらのフィラーは一種単独で用いるほか、二種以上を併用しても良い。

【0045】またフィラーとして光半導体を用いる場合には、光半導体効果による各種機能を得ることができると共に、被膜の水に対する接触角を所望の値に長時間維持させることができる。

【0046】すなわち、光半導体は、励起波長の光（例えば波長400nmの紫外線）の照射を受けると水からスーパーオキシドイオンや水酸ラジカルなどの活性酸素を生成することが知られており、この活性酸素は有機物を酸化分解することができるため、被膜中に光半導体を含有させると、被膜が光半導体の励起波長の光の照射を受けた際に、空気中の水分や被膜表面に付着した水分か

ら活性酸素が生成され、被膜表面に付着したカーボン系の汚染物質（例えば自動車の排気ガスに含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄作用、アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭作用、大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌作用、あるいは防かび作用等が期待できる。また、このような光触媒作用によって、被膜から水をはじく有機物等（これは、被膜に付着したものと、被膜中に含まれているものとを含む）が分解除去されることにより、被膜表面の水に対する接触角を所定の値に長期間維持することが可能となる。特に、基材に被膜を形成した被膜形成品を屋外部材として用いると、被膜形成品の表面に雨水が付着した際に、その水分によって、上記のような光触媒効果による防汚性効果が期待できる。またこのような光半導体の光触媒作用により被膜表面にOH基が増加し、これによっても被膜表面の親水性が維持される。またこのように被膜表面が親水化することにより被膜の表面抵抗値が小さくなって、被膜が帯電防止機能を有することとなり、これによっても防汚作用が期待される。

【0047】光半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム等の単金属酸化物の他、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。これらのなかでも、上記の単金属酸化物を用いることが、実用的に容易に利用可能な点で好ましい。また単金属酸化物のなかでも、特に酸化チタンは、光触媒性能及び安全性が高く、入手が容易であり、またコストの面での優位性を有する点で、好ましい。尚、酸化チタンは結晶型がアナターズ型（アナターゼ型）であるものを用いる方が、高い光触媒性能と、被膜形成時の高い硬化促進性能を有するものであり、しかも被膜の水に対する接触角を更に長期間維持することができると共に、分解性等の光触媒性能が短時間で発現するため、好ましい。これらの光半導体は一種のみを用いるほか、二種以上を併用することができる。また、これらの光半導体には、銀、銅、鉄、ニッケル等のような光半導体の電荷分離を促進する金属をドーピングしておくことが好ましい。尚、チタンアルコキシド等のような、最終的に光半導体の性質を有するものの原料となるものも配合することができる。

【0048】光半導体を被膜形成用の組成物中に配合するにあたっては、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子等、組成物中に分散可能であれば、いかなる形態のものを配合しても良いが、溶液分散ゾル粒子等のゾル状のもの、特にpH7以下のゾル状のものであれば、被膜形成時の硬化をより短時間で進行させることができ、使用す

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

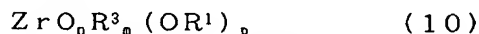
る上での利便性に優れるものである。ゾル状の光半導体を配合する場合には、使用される分散媒は、光半導体の微粒子を均一に分散させることができるものであれば特に制限されず、水単独、有機溶媒単独、水と有機溶媒の混合分散媒のいずれでも用いることができる。水と有機溶媒の混合分散媒を用いる場合は、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪酸アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類、ジアセトンアルコール等の一種又は二種以上の親水性有機溶媒と水との混合分散媒を用いることができる。このような混合分散媒を用いる場合には、特に水-メタノール混合分散媒を用いると、光半導体微粒子の分散安定に優れ、且つ、溶剤形成時の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。また、このように水単独、あるいは水と有機溶媒の混合分散媒で、かつ酸性安定のゾル状の光半導体を用いると、このゾル状の光半導体を加水分解性オルガノシランの加水分解のための酸性触媒として利用すると共に、分散媒として存在する水を、加水分解性オルガノシランの加水分解に使用することができる。すなわち、被膜形成用の組成物の調製時に、加水分解性オルガノシランとゾル状の光半導体とを配合すると、分散媒である水は加水分解性オルガノシランを加水分解するために利用されると共に、この加水分解が酸性触媒としてのゾル状の光半導体によって促進されて、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物又は全加水分解物が生成されるものである。

【0049】また有機溶媒単独のゾル状の光半導体を配合する場合には、使用される有機溶媒単独の分散媒は特に制限されないが、例えば上記の水と有機溶媒の混合分散媒系のゾル状の光半導体に使用される親水性有機溶媒の分散媒や、トルエン、キシレン等の疎水性有機溶媒等のうちの、一種又は二種以上を用いることができる。これらの有機溶媒の分散媒のうち、特にメタノールを用いると、光半導体微粒子の分散安定に優れ、且つ、溶剤形成時の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。

【0050】また、特に被膜形成用の組成物中に有機ジルコニウムを添加することにより、被膜中に有機ジルコニウムを含有させると、被膜の水に対する接触角を調整してこの接触角が $5\sim 30^\circ$ 、好ましくは $8\sim 25^\circ$ となるようにすることができる。また、特に被膜形成用組成物中にシリコーン樹脂を含有させる場合には、この有機ジルコニウムを添加することにより、被膜形成時のシリコーン樹脂の縮合反応を促進し、被膜中の架橋密度を向上したり、被膜と基材との密着性を向上したりする効果や、被膜に疎水性、耐水性、耐アルカリ性を付与する効果も得られる。

【0051】この有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば次の化学式(10)に示されるものを用いることができる。

【0052】



(*m*, *p*は*p*は0~4の整数、*n*は0又は1、*n*=0の場合は*m*+*p*=4、*n*=1の場合は*m*+*p*=2)

上記式中のアルコキシル基「OR<sup>1</sup>」中の官能基「R<sup>1</sup>」は、式(1)(2)におけるものと同様のものである。また式中の「R<sup>3</sup>」は、例えばC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>であるもの(アセチルアセトネート錯体)や、C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>であるもの(エチルアセトアセトネート錯体)が挙げられる。また「OR<sup>1</sup>」、「R<sup>3</sup>」としては、一つの分子中に複数種のもが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)及びZr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)のうちの少なくともいずれかを用いると、被膜の強度を一層向上することができるものであり、例えば被膜形成時の温度が比較的低温である100℃程度であっても、300℃における硬化温度に相当する被膜強度が得られる。この有機ジルコニウムの添加量は、ZrO<sub>2</sub>換算で、被膜形成用の組成物中における固形分全量に対して0.1~10質量%とすることが好ましい。

【0053】また、既述の光半導体の固形分量の配合量は、シリコーン樹脂の組成にもよるが、シリコーン樹脂の縮合物換算した固形分量と、コロイダルシリカ中の固形分としてのシリカとの総質量1に対する配合質量比が0.01以上、0.4未満であることが好ましいものであり、配合量がこの範囲に満たないと十分な光触媒作用が得られなくなるおそれがあり、またこの範囲を超えて添加すると被膜表面の水に対する接触角が $5^\circ$ 未満となるおそれがあり、また被膜の透明性が失われたり被膜の強度が極端に低下したりするおそれがある。

【0054】また、より好ましくは、光半導体の固形分量の配合量は、コロイダルシリカを除くシリコーン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する配合質量比が0.01以上、0.4未満となるようにすることが好ましい。配合量がこの範囲に満たないと十分な光触媒作用が得られなくなるおそれがあり、またこの範囲において特に優れた被膜強度が得られるものであって、この範囲を超えて添加すると被膜強度が低下する傾向があり、使用用途が限定される場合がある。

【0055】また、このような配合量で光半導体を配合する場合に、更に有機ジルコニウムを添加すると共に、この有機ジルコニウムの添加量をZrO<sub>2</sub>換算で、被膜形成用の組成物中における固形分全量に対して0.1~10質量%となるようにすると、更に接触角の維持効果が高くなって、好ましいものであり、添加量がこの範囲に満たないと上記のような効果が充分に得られないおそれがあり、またこの範囲を超えて添加すると被膜形成時

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

に被膜形成組成物のゲル化や凝集が生じて被膜形成が困難となるおそれがある。

【0056】上記のような各種のフィラーを被膜形成用の組成物中に分散させる方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホモジナイザー、ディスパー、ペントシェイカー、ビーズミル等を用いた通常の各種分散法を用いることができる。

【0057】被膜形成による防汚性の向上の効果は、透明部材からなる基材に被膜を形成する場合に特に効果が発揮されるものであり、特にガラス製の基材を用いると、被膜形成温度の選択範囲の幅が大きくなって低温から高温まで選択でき、被膜強度の向上が容易となるものである。またガラス製のもの以外としては、例えばポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等からなる基材を用いることができる。

【0058】基材に被膜を形成するにあたっては、被膜の形成に先立って、被膜が均一に塗装できるようにしたり、あるいは被膜と基材との密着性を向上するために、前処理（前洗浄）を施すことが好ましい。このような前処理としては、例えばアルカリ洗浄、フッ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄、酸化セリウム洗浄等が挙げられる。

【0059】基材に対する被膜の形成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング又はディップコートともいう）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピコート、バーコート、蒸着、スパッタリング等の、通常行われる適宜の方法を選択することができる。特に、シリコン樹脂を含む被膜形成用の組成物を用いる場合には、既述のように基材に対してこの被膜形成用の組成物を塗布し、必要に応じて加熱することにより、組成物中のシリコン樹脂の縮重合反応により硬化して、成膜されるものである。

【0060】また、被膜形成後に、被膜表面に水に対する接触角を $5\sim 30^\circ$ 、好ましくは $8\sim 25^\circ$ にするための後処理を行っても良い。この後処理としては、蒸気処理、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理、研磨等が挙げられるが、特に限定されるものではない。そしてこれらの後処理において、処理時間や処理温度等の処理条件を変更させることにより、被膜表面の、水に対する接触角が $5\sim 30^\circ$ 、好ましくは $8\sim 25^\circ$ となるようにするものである。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0062】ここで、以下の記載において、特に断らない限りは「部」は「質量部」を、「％」は質量百分率を表す。また、分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定したものであり、このとき測定機として東ソー株式会社製の型番「HLC802

0」を用い、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。また平均表面粗さは、原子間力顕微鏡（セイコーインスツルメント株式会社製の「ナノピクス1000」）を用いて測定したものである。

【0063】（実施例1）テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水18部及び0.01mol/Lの塩酸18部を混合し、ディスパーを用いて十分に混合した。次いで、得られた液を $60^\circ\text{C}$ の恒温槽中にて2時間加熱することにより、重量平均分子量が950のシリコン樹脂を得た。

【0064】このシリコン樹脂に、フィラーとして酸化チタンゾル（分散媒：水、固形分量：21％、平均一次粒子径：20nm）を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する酸化チタン固形分の配合質量比が0.39となるように添加し、固形分が1％となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0065】この被膜形成用の組成物を1時間放置した後、ワイヤーバーコート（No. 10）にてガラス製の基材に塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で10分間焼成して被膜を形成した。

【0066】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは3.4nmであった。

【0067】（実施例2）実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、シリカゾル（分散媒：メタノール、粒径：10～20nm、製造元：日産化学工業株式会社、品番：MA-ST）を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が4.0となるように添加し、固形分が1％となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0068】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0069】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは1.5nmであった。

【0070】（実施例3）実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、フィラーとして酸化チタンゾル（分散媒：水、固形分量：21％、平均一次粒子径：20nm）を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する酸化チタン固形分の配合質量比が0.39となるように添加し、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ を、 $\text{ZrO}_2$ 換算で組成物中の全固形分量に対する配合量が1％となるように添加し、更に固形分が1％となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0071】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0072】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは3.0nmであった。

【0073】(実施例4)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、フィラーとして酸化チタンゾル(分散媒:水、固形分量:21%、平均一次粒子径:20nm)と、シリカゾル(分散媒:メタノール、粒径:10~20nm、製造元:日産化学工業株式会社、品番:MA-ST)とを、酸化チタン固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が0.5となると共に、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する全フィラー固形分の配合質量比が0.56となるように添加し、固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0074】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0075】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは2.5nmであった。

【0076】(実施例5)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、フィラーとして酸化チタンゾル(分散媒:水、固形分量:21%、平均一次粒子径:20nm)と、シリカゾル(分散媒:メタノール、粒径:10~20nm、製造元:日産化学工業株式会社、品番:MA-ST)とを、酸化チタン固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が0.5となると共に、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する全フィラー固形分の配合質量比が0.56となるように添加し、Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)を、ZrO<sub>2</sub>換算で被膜形成用の組成物中に、組成物中の全固形分量に対する配合量が1%となるように添加し、更に固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0077】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0078】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは2.6nmであった。

【0079】(実施例6)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、シリカゾル(分散媒:メタノール、粒径:10~20nm、製造元:日産化学工業株式会社、品番:MA-ST)を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が1.5となるように添加し、固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0080】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0081】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは1.5nmであった。

【0082】(比較例1)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に、フィラーとして酸化チタンゾル(分散媒:水、固形分量:21%、平均一次粒子径:20nm)を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する酸化チタン固形分の配合質量比が1.0となるように添加し、固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0083】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0084】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは4.5nmであった。

【0085】(比較例2)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、シリカゾル(分散媒:メタノール、粒径:10~20nm、製造元:日産化学工業株式会社、品番:MA-ST)を、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が1.0となるように添加し、固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0086】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0087】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは1.6nmであった。

【0088】(比較例3)実施例1と同様にして得られたシリコン樹脂に対して、フィラーとして酸化チタンゾル(分散媒:水、固形分量:21%、平均一次粒子径:20nm)と、シリカゾル(分散媒:水、粒径:40~50nm、製造元:日産化学工業株式会社、品番:ST-OL)とを、酸化チタン固形分1に対するシリカ固形分の配合質量比が0.5となると共に、縮合物換算したシリコン樹脂の固形分1に対する全フィラー固形分の配合質量比が0.67となるように添加し、固形分が1%となるようにメタノールで希釈して、被膜形成用の組成物を得た。

【0089】この被膜形成用の組成物を用いて、実施例1と同様にして、被膜が形成されたガラス基材を得た。

【0090】この被膜が形成されたガラス基材の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、被膜の膜厚は100nmであった。また平均表面粗さは8.1nmであった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



【0091】(比較例4)ガラス基材に対して、被膜形成を施さなかった。このガラス基材の平均表面粗さは1.0nm以下であった。

【0092】以上の各実施例及び比較例の、被膜中にお

ける各成分の含有量を表1にまとめて示す。

【0093】

【表1】

	酸化チタン	シリカ	シリコン樹脂	有機ジルコニウム
実施例1	28.1%	-	71.9%	-
実施例2	-	80.0%	20.0%	-
実施例3	27.8%	-	71.2%	1.0%
実施例4	24.0%	12.0%	64.0%	-
実施例5	24.2%	12.1%	64.6%	1.0%
実施例6	-	60.0%	40.0%	-
比較例1	50.0%	-	50.0%	-
比較例2	-	50.0%	50.0%	-
比較例3	26.7%	13.3%	60.0%	-
比較例4	-	-	-	-

【0094】(評価試験)実施例1～6及び比較例1～3で得られた被膜が形成されたガラス基材、並びに比較例4のガラス基材を、屋外に垂直に立てた状態で設置し、12ヶ月間曝露した。

【0095】そして、これらの被膜が形成されたガラス基材並びに被膜が形成されていないガラス基材の、目視による汚染状況及び汚染の仕方の変化を観察し、次の評価基準により評価した。この結果を表2に示す。

【0096】尚、表中において、小雨とは表面に水滴がかかる程度で水膜は形成されない程度の雨量をいい、大雨とは表面全体に水がかかって水膜が形成される程度の雨量をいう。

【0097】・汚染状況

○：汚れていることが認識できない。

△：かすかに汚れている。

×：明らかに汚れている。

【0098】・汚染の仕方

鱗状：汚れが図2(a)に示すような鱗状に形成された。尚、図2(a)は、比較例1において、12ヶ月後の外観を撮影した結果を示す。

雨筋：汚れが図2(b)に示すような雨筋状に形成された。尚、図2(b)は、比較例4において、12ヶ月後の外観を撮影した結果を示す。

【0099】

【表2】

観察日	1週間後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後	12ヶ月後
観察日の前日の降雨	-	小雨	小雨	大雨	小雨
実施例1 Ra=3.4nm	接触角 8° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	17° ○ -	10° ○ -	18° ○ -	15° ○ -
実施例2 Ra=1.5nm	接触角 8° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	15° ○ -	21° ○ -	23° ○ -	20° ○ -
実施例3 Ra=3.0nm	接触角 6° 汚染状況 - 汚染の仕方 -	6° △ 雨筋	8° △ 雨筋	9° ○ -	7° △ 雨筋
実施例4 Ra=2.5nm	接触角 6° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	12° ○ -	10° ○ -	15° ○ -	18° ○ -
実施例5 Ra=2.6nm	接触角 10° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	11° ○ -	15° ○ -	10° ○ -	12° ○ -
実施例6 Ra=1.8nm	接触角 18° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	20° ○ -	25° △ 鱗状	27° ○ -	28° △ 鱗状
比較例1 Ra=4.5nm	接触角 1°以下 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	3° △ 雨筋	1°以下 × 雨筋	1°以下 ○ -	4° × 雨筋
比較例2 Ra=1.6nm	接触角 11° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	25° △ 鱗状	35° × 鱗状	40° △ 鱗状	48° × 鱗状
比較例3 Ra=8.1nm	接触角 6° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	10° △ 鱗状	12° × 鱗状	10° ○ -	15° × 鱗状
比較例4 Ra=1.0nm以下	接触角 35° 汚染状況 ○ 汚染の仕方 -	40° × 鱗状	55° × 鱗状	62° × 鱗状	69° × 鱗状

【0100】表2に示される結果のように、実施例1～6ではいずれも比較例1～4よりも高い防汚染性を有するものであり、例えば実施例1では12ヶ月後の外観は図1に示すように汚れていることが認識できないもので

あるのに対して、比較例1では図2(a)に示すような鱗状の汚れが、比較例4では図2(b)に示すような雨筋状の汚れが現出して、明らかに汚れていると認識される外観となった。。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【0101】また、実施例1並びに比較例1, 3, 4につき、上記の屋外曝露後、3ヶ月後と6ヶ月後のものについて、雨滴の付着の様子及び汚れの様子を詳しく観察

した。この結果を表3に示す。

【0102】

【表3】

	小雨	大雨
実施例1	汚れが目立たない	表面が一緒に濡れ、汚れが流れ落ちる
比較例1	雨筋が発生し、汚れが目立つ	表面が一緒に濡れ、汚れが流れ落ちる
比較例3	雨筋が発生し、汚れが目立つ	表面が一緒に濡れ、汚れが流れ落ちる
比較例4	雨粒が付着し、乾燥後に鱗状の汚れ	雨粒が付着し、乾燥後に鱗状の汚れ

【0103】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係る防汚染性被膜形成品は、基材表面に被膜が形成された被膜形成品であって、被膜表面の水に対する接触角が5〜30°、平均表面粗さが5nm以下であるため、被膜表面に付着する水の量の多少に係わらず優れた防汚性を有し、特に屋外に設置する場合に好適に用いることができるものである。

【0104】また請求項2の発明は、請求項1において、被膜表面の水に対する接触角が8〜25°であるため、防汚性を一層向上させることができるものである。

【0105】また請求項3の発明は、請求項1又は2において、4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物と全加水分解物のうち少なくともいずれかからなるシリコーン樹脂と、コロイダルシリカとを含有する被膜形成用の組成物にて被膜を形成するため、コロイダルシリカによって被膜の親水性を維持することにより、被膜の水に対する接触角を長期に亘って所定の値に維持することが容易となるものである。

【0106】また請求項4の発明は、請求項3において、被膜形成用の組成物中に、有機ジルコニウムを含有するため、被膜の水に対する接触角を容易に調整することができるものである。

【0107】また請求項5の発明は、請求項3又は4において、被膜形成用の組成物中に、光半導体を含有するため、光半導体の光触媒作用により被膜から水をはじく有機物等を分解除去して、被膜表面の水に対する接触角を所定の値に長期間維持することができ、また防汚染性被膜形成品を屋外部材として用いると、被膜形成品の表面に雨水が付着した際に、その水分によって光触媒効果による防汚性効果が期待できるものである。

【0108】また請求項6の発明は、請求項3乃至5のいずれかにおいて、被膜形成用の組成物中において、シリコーン樹脂の縮合物換算した固形分量と、コロイダルシリカ中の固形分としてのシリカとの総質量1に対する

光半導体の配合質量比を、0.01以上0.4未満とするため、充分な光触媒作用が得られると共に、被膜表面の水に対する接触角を所定の値に維持することができ、また被膜に充分な透明性及び強度を付与することができるものである。

【0109】また請求項7の発明は、請求項6において、有機ジルコニウムを $ZrO_2$ 換算で、組成物中の全固形分100質量部に対して0.1〜10質量部含有するため、更に接触角の維持効果が高くなると共に、被膜形成時における被膜形成組成物のゲル化や凝集を防止して被膜形成を容易に行うことができるものである。

【0110】また請求項8の発明は、請求項3乃至5のいずれかにおいて、被膜形成用の組成物中において、シリコーン樹脂の縮合物換算した固形分量1に対する光半導体の配合質量比を、0.01以上0.4未満とし、有機ジルコニウムを $ZrO_2$ 換算で、組成物中の全固形分100質量部に対して0.1〜10質量部含有するため、優れた光触媒作用が得られると共に、高い被膜強度を得ることができ、更に接触角の維持効果が高くなると共に、被膜形成時における被膜形成組成物のゲル化や凝集を防止して被膜形成を容易に行うことができるものである。

【0111】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、ガラス製の基材に被膜を形成するため、防汚染性の向上の効果が特に効果的に発揮されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、屋外曝露12ヶ月後での外観を撮影したものを示す、プリントアウトしたカラー印刷物である。

【図2】(a)は比較例4において、屋外曝露12ヶ月後での表面に鱗状の汚れが形成された外観を、(b)は比較例1において、屋外曝露12ヶ月後での表面に雨筋状の汚れが形成された外観をそれぞれ撮影したものを示す、プリントアウトしたカラー印刷物である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Fターム(参考) 4F100 AA20B AB19B AG00A AK52B  
AT00A BA02 BA07 EH46  
GB07 JB04B JK15B JL06  
JM01B JN30B YY00B  
4G069 AA03 AA08 BA02A BA02B  
BA04B BA48A CA10 CA11  
DA06 EA08 FB09  
4J038 DL021 DL031 DL051 DL121  
GA01 GA07 HA066 HA096  
HA216 HA336 HA446 JA03  
JA18 JA20 JA26 JA32 JA37  
JA39 JA56 JC13 JC38 KA04  
KA06 KA08 KA20 MA14 NA05  
NA11 NA12 PA19 PB05 PB07  
PC03 PC08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**